

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118854

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl. C23C 16/32
C23C 16/44
H01L 21/314

(21)Application number : 05-264755

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 22.10.1993

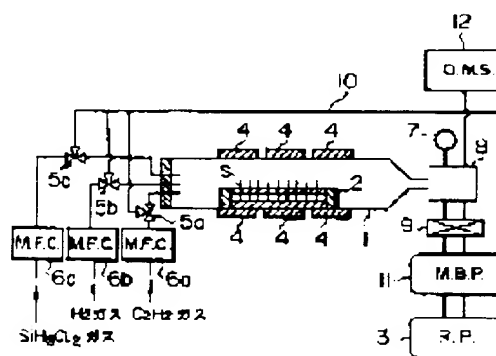
(72)Inventor : MITSUI HIDEAKI
NAGASAWA HIROYUKI
YAMAGUCHI YOICHI

(54) FORMATION OF SILICON CARBIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form the silicon carbide films having excellent uniformity and flatness by alternately repeating operations to adsorb a silicon compd. generated by thermal cracking of a gaseous silicon source on base materials and to carbonate this silicon compd. by a gaseous carbon source to form silicon carbide under a reduced pressure.

CONSTITUTION: Plural sheets of silicon wafers S are perpendicularly erected on a substrate holding boat 2 in a reaction tube 1 and a prescribed vacuum degree of the state that gaseous hydrogen exists is maintained in this reaction tube 1. The temp. is increased to about 900 to 1100° C. Gaseous dichlorsilane (SiH_2Cl_2) is then introduced for about 10 seconds into the reaction tube 1 via a three-way valve 5c and the silicon carbide is adsorbed on the prescribed growth surfaces on the respective silicon wafers S by thermal cracking. Next, the prescribed vacuum degree is maintained in the reaction tube 1 and the temp. is increased to about 900 to 1100° C. Gaseous acetylene (C_2H_2) and gaseous hydrogen are simultaneously introduced for about 5 seconds via three-way valves 5a, 5b into the reaction tube 1 to carbonate the adsorbed silicon compd. and to form the silica carbide. The films are formed by alternately repeating the operations described above * 1 times.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118854

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 16/32

16/44

A

H 0 1 L 21/314

A 7352-4M

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-264755

(22) 出願日 平成5年(1993)10月22日

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 三ツ井 英明

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) 発明者 長澤 弘幸

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) 発明者 山口 洋一

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

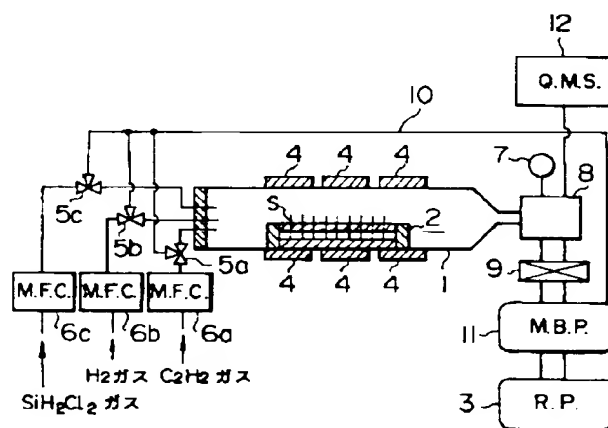
(74) 代理人 弁理士 中村 静男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 炭化ケイ素膜の形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 基材面内および基板間での膜厚のばらつきが小さく、かつ膜質の均一性および膜の平坦性が更に向上した炭化ケイ素膜を得ることができる炭化ケイ素膜の形成方法を提供する。

【構成】 ケイ素源ガスと炭素源ガスとを用いて、Si原子またはC原子を含有する基材S上に化学反応により炭化ケイ素を成長させることで所定膜厚の炭化ケイ素膜を形成するにあたり、水素ガスが実質的に存在しない状態で前記ケイ素源ガスを熱分解するとともに、この熱分解により生じたケイ素化合物を前記基材S上の所定の成長面に吸着させる第1の工程と、この第1の工程で前記成長面に吸着した前記ケイ素化合物を前記炭素源ガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる第2の工程とを、基材Sを加熱しつつ減圧下で交互に1回以上繰り返す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素源ガスと炭素源ガスとを用いて、Si原子またはC原子を含有する基材上に化学反応により炭化ケイ素を成長させることで所定膜厚の炭化ケイ素膜を形成するにあたり、

水素ガスが実質的に存在しない状態で前記ケイ素源ガスを熱分解するとともに、この熱分解により生じたケイ素化合物を前記基材上の所定の成長面に吸着させる第1の工程と、この第1の工程で前記成長面に吸着した前記ケイ素化合物を前記炭素源ガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる第2の工程とを、前記基材を加熱しつつ減圧下で交互に1回以上繰り返すことを特徴とする炭化ケイ素膜の形成方法。

【請求項2】 ケイ素源ガスと炭素源ガスとを用いて、Si原子またはC原子を含有する基材上に化学反応により炭化ケイ素を成長させることで所定膜厚の炭化ケイ素膜を形成するにあたり、

水素ガスが実質的に存在しない状態で前記ケイ素源ガスを熱分解するとともに、この熱分解により生じた第1のケイ素化合物を前記基材上の所定の成長面に吸着させる第1の工程と、この第1の工程で前記成長面に吸着した前記第1のケイ素化合物を還元した後に当該還元により生じた第2のケイ素化合物を前記炭素源ガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる第2の工程とを、前記基材を加熱しつつ減圧下で交互に1回以上繰り返すことを特徴とする炭化ケイ素膜の形成方法。

【請求項3】 第2の工程を行う際の雰囲気中に水素ガスと炭素源ガスとを混在させることにより、前記水素ガスにより第2のケイ素化合物を生じさせ、この第2のケイ素化合物を前記炭素源ガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる。請求項2に記載の炭化ケイ素膜の形成方法。

【請求項4】 第2の工程が、第1の工程で成長面に吸着した第1のケイ素化合物を水素ガス雰囲気中で該水素ガスにより還元して第2のケイ素化合物を生じさせる工程と、この工程で生じた前記第2のケイ素化合物を炭素源ガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる工程とからなる。請求項2に記載の炭化ケイ素膜の形成方法。

【請求項5】 ケイ素源ガスが式 SiH_xCl_y （式中、 x は0～3の整数を、 y は1～4の整数をそれぞれ示し、 $x+y=4$ である。）で表されるガスの少なくとも1種であり、炭素源ガスが CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_4 および C_2H_2 からなる群より選択された少なくとも1種のガスである。請求項1～請求項4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 請求項1～請求項5のいずれかに記載の方法により得られた炭化ケイ素膜からなるX線透過膜と、このX線透過膜を支える基板とを少なくとも備えていることを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項7】 請求項6に記載のX線マスクブランクの

所定の面にX線吸収膜パターンを設けてなることを特徴とするX線マスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、X線マスク等に用いられるX線透過膜の材料や、半導体デバイス材料、さらにはセンサー等の基板材料等として好適な炭化ケイ素膜およびその形成方法、並びにこの炭化ケイ素膜を用いたX線マスクブランクおよびX線マスクに関する。

【0002】

【従来の技術】炭化ケイ素はX線照射耐性に優れているため、X線マスク等に用いられるX線透過膜の材料としての需要が高まっている。また、半導体デバイス材料やセンサー等の基板材料等としての需要も高まっている。炭化ケイ素膜の形成方法としては種々の方法があるが、炭素源ガスとケイ素源ガスとを用いた化学反応により基材表面に炭化ケイ素膜を形成する方法としては、分子線エピタキシー（MBE）法や化学気相成長（CVD）法がある。

【0003】一般に、MBE法あるいはCVD法により結晶性を有する物質の成膜を行う場合には、より高温で成膜することが特に膜の結晶性や配向性を制御するうえで有利である。しかしながら通常は、成膜に用いる基板等の基材の耐熱性や反応室の耐熱性等により、成膜可能な温度の上限が決まってしまう。例えば基材としてシリコン基板を用い、反応室の材質が石英である場合には、反応室全体を加熱するホットウォール方式では石英製反応室の耐熱性の点から1100℃付近が昇温の上限となり、基材のみを加熱するコールドウォール方式ではシリコンの融点である1360℃が昇温の上限となる。さらに、半導体基板材料としての炭化ケイ素膜を形成する場合には、p型半導体、n型半導体それぞれのドーピング状況を壊さないような条件が加えられるため、より低温での形成が必要とされている。

【0004】これらの理由から、炭化ケイ素膜形成用の原料ガスとしては、通常、低温下においても分解して反応するガスが組み合わされて用いられることが多く、例えば炭素源ガスとしてはアセチレン系ガスが、ケイ素源ガスとしてはジクロルシラン系ガスが使用されている。これらの原料ガスは、例えば特開平2-262324号公報に開示されているように、従来は同時に反応室（反応管）に導入されていた。

【0005】ところが、このような反応性に富む原料ガスを同時に反応室に導入すると、反応室内気相中において局部的に著しい反応が起こり、炭化ケイ素、ケイ素あるいはこれらに類する化合物の生成が起こる。この結果、反応室内では原料ガス導入口から排気口にかけての原料ガスの濃度分布に大きな変化が生じ、基材間における炭化ケイ素膜の膜厚および膜質の均一性が著しく損なわれる。さらに、気相中で生成された炭化ケイ素は、同

様に気相中で生成されたケイ素あるいはこれに類する化合物と共に基材上に達し、成長膜中に混在して膜の可視光透過率を低下させるだけでなく、膜成長の制御性を損なわせて結晶性の悪化や表面平坦性の悪化等といった影響を及ぼす。このような現象は、ホットウォール方式、コールドウォール方式いずれの方式で加熱した場合においても悪影響を及ぼす原因となっている。

【0006】これらを改善した方法としては、水素ガスを希釈ガスとして反応室（反応管）内に導入しながら、原料ガスであるアセチレンガスとジクロロシランガスを交互に前記反応管内に導入する方法がある（特開平5-1380号公報参照）。この方法では、反応管気相中のジクロロシランガスの分解とこの分解により生じた分解生成物との基板ないし成長膜への吸着が起こった後に、吸着物がアセチレンガスにより炭化される。そして、この吸着、炭化が所定回数繰り返されて所望膜厚の炭化ケイ素が形成される。したがって、この方法では反応管気相中の炭化ケイ素、ケイ素あるいはこれらに類する化合物の生成が抑制される。この結果、成長膜の可視光透過率、結晶性の制御性、表面平坦性等が向上する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、X線透過膜、結晶成長用基板、半導体材料、微細加工用材料等に用いる炭化ケイ素膜については、膜質のさらなる向上が求められている。本発明の目的は、基材面内および基板間での膜厚のばらつきが小さく、かつ膜質の均一性および膜の平坦性が更に向上した炭化ケイ素膜を得ることができる炭化ケイ素膜の形成方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、膜質の均一性および膜の平坦性が高く、かつ基材面内の膜厚のばらつきが小さいX線透過膜を備えたX線マスクブランクおよびX線マスクを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の炭化ケイ素膜の形成方法は、ケイ素源ガスと炭素源ガスとを用いて、Si原子またはC原子を含有する基材上に化学反応により炭化ケイ素を成長させることで所定膜厚の炭化ケイ素膜を形成するにあたり、水素ガスが実質的に存在しない状態で前記ケイ素源ガスを熱分解するとともに、この熱分解により生じたケイ素化合物を前記基材上の所定の成長面に吸着させる第1の工程と、この第1の工程で前記成長面に吸着した前記ケイ素化合物を前記炭素源ガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる第2の工程とを、前記基材を加熱しつつ減圧下で交互に1回以上繰り返すことを特徴とするものである（以下、この方法を方法Iという）。

【0009】また、上記目的を達成する本発明の炭化ケイ素膜の他の形成方法は、ケイ素源ガスと炭素源ガスとを用いて、Si原子またはC原子を含有する基材上に化

学反応により炭化ケイ素を成長させることで所定膜厚の炭化ケイ素膜を形成するにあたり、水素ガスが実質的に存在しない状態で前記ケイ素源ガスを熱分解するとともに、この熱分解により生じた第1のケイ素化合物を前記基材上の所定の成長面に吸着させる第1の工程と、この第1の工程で前記成長面に吸着した前記第1のケイ素化合物を還元した後に当該還元により生じた第2のケイ素化合物を前記炭素源ガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる第2の工程とを、前記基材を加熱しつつ減圧下で交互に1回以上繰り返すことを特徴とするものである（以下、この方法を方法IIという）。

【0010】一方、上記目的を達成する本発明のX線マスクブランクは、上述した方法Iまたは方法IIにより形成した炭化ケイ素膜からなるX線透過膜と、このX線透過膜を支える基板とを少なくとも備えていることを特徴とするものである。そして、上記目的を達成する本発明のX線マスクは、上述した本発明のX線マスクブランクの所定の面にX線吸収膜パターンを設けてなることを特徴とするものである。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の炭化ケイ素膜の形成方法の1つである上記の方法Iについて説明すると、この方法Iでは、上述したように、ケイ素源ガスと炭素源ガスとを用いて、Si原子またはC原子を含有する基材上に化学反応により炭化ケイ素を成長させることで所定膜厚の炭化ケイ素膜を形成する。

【0012】ここで、ケイ素源ガスの具体例としては、式 SiH_xCl_y （式中、 x は0～3の整数を、 y は1～4の整数をそれぞれ示し、 $x+y=4$ である。）で表されるガスが挙げられ、炭素源ガスの具体例としては、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_4 、 H_2 等のガスが挙げられる。ケイ素源ガスおよび炭素源ガスは、それぞれ1種のみを用いてもよいし、複数種を用いてもよい。

【0013】また、Si原子またはC原子を含有する基材の具体例としては、シリコン単結晶基板、炭化ケイ素基板等が挙げられる。基材としてシリコン単結晶基板を用いる場合には、炭化ケイ素膜を形成しようとする面を予め炭化してもよい。この炭化された面は、例えば、水素希釈した炭素源ガスを反応室に導入し、この反応室内で基板を800～1300℃に加熱することで形成することができる。

【0014】本発明の方法Iでは、まず、水素ガスが実質的に存在しない状態で前記ケイ素源ガスを熱分解するとともに、この熱分解により生じたケイ素化合物を前記基材上の所定の成長面に吸着させる第1の工程を、基材を加熱しつつ減圧下で行う。ここで、「水素ガスが実質的に存在しない状態下」とは、雰囲気中の水素ガスの分圧が例えば0.01mTorr以下であることを意味する。

【0015】上記第1の工程は、反応室あるいは反応管等（以下、反応室と総称する）の内部で行われるわけであるが、ケイ素源ガスの熱分解およびこの熱分解により生じたケイ素化合物の成長面への吸着は、反応室全体を加熱することによって、または基材を加熱することによって、基材温度を所定温度にすることで進行させる。基材温度は900～1100℃が好ましい。このときの反応室の雰囲気は上述したように減圧雰囲気であり、この減圧雰囲気は、反応室を1mTorr未満まで減圧した後に当該反応室内にケイ素源ガスをその分圧が例えば1～5mTorr程度となるように導入することで得られる雰囲気とすることが好ましい。ケイ素源ガスの分圧が1mTorr未満では、当該ケイ素源ガスの熱分解により生じたケイ素化合物を成長面全体に吸着させることが困難になる。一方、5mTorrを超えると成長面上でケイ素のみの異常成長が起き易くなる。なお、ケイ素源ガスの前記分圧は、反応室への当該ケイ素源ガスの導入量から算出した値である。例えば、ケイ素源ガスとして SiH_2Cl_2 を用いた場合、この SiH_2Cl_2 は反応室内で SiCl_4 等に分解されるが、ケイ素源ガスの分圧とは SiH_2Cl_2 の導入量から算出した値である。また、本発明でいう「ケイ素源ガスの熱分解により生じたケイ素化合物」には、ケイ素クラスターや SiH_xCl_y クラスター、未分解の SiH_xCl_y も含まれる。

【0016】この第1の工程は、上記減圧雰囲気と前記成長面との接触時間が3秒以上となるように行うことが好ましい。この接触時間が短すぎると十分な反応を行わせることが困難になる。なお、本発明でいう「基材上の所定の成長面」とは、上述の第1の工程と後述する第2の工程とを順次に1回ずつ行うことにより炭化ケイ素を生成させようとする面を意味する。具体的には、第1回目の第1の工程に際しては基材表面（基材表面を予め炭化した場合にはこの炭化された面）を意味し、第2回目の第1の工程に際しては第1回目の第2の工程を経たことにより生成した炭化ケイ素膜の表面を意味し、以下同様に、第n回目の第1の工程に際しては第(n-1)回目の第2の工程を経たことにより生成した炭化ケイ素膜の表面を意味する。

【0017】本発明の方法Iでは、上述した第1の工程を行った後に、当該第1の工程で前記成長面に吸着したケイ素化合物を前述の炭素源ガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる第2の工程を、基材を加熱しつつ減圧下で行う。この第2の工程も反応室内で行われるわけであるが、炭素源ガスによるケイ素化合物の炭化は、上記第1の工程と同様にして基材温度を所定温度にすることで進行させる。このときの基材温度も900～1100℃が好ましい。

【0018】このときの反応室の雰囲気は上述したように減圧雰囲気であり、この減圧雰囲気は、反応室を1mTorr未満まで減圧した後に当該反応室内に炭素源ガ

スをその分圧が例えば1mTorr以上となるように導入することで得られる雰囲気とすることが好ましい。炭素源ガスの分圧が1mTorr未満では、炭素源ガスにより前記ケイ素化合物を炭化させることが困難になる。炭素源ガスの分圧の上限は特に限定されるものではないが、実用的には150mTorr以下とすることが好ましい。なお、炭素源ガスの上記分圧は、反応室へのガス導入量から算出した値である。

【0019】第2の工程は、上述した減圧雰囲気（第2の工程用の減圧雰囲気）と前記ケイ素化合物との接触時間が1.5秒以上となるように行うことが好ましい。この接触時間が短すぎると前記ケイ素化合物の炭化が不十分になり易く、所望の炭化ケイ素膜を得るうえで好ましくない。

【0020】方法Iでは、前述した第1の工程と上述した第2の工程とを順次に1回ずつ行うことにより、基材上の所定の成長面に炭化ケイ素膜を形成することができる。ただし、これらの工程を順次に1回ずつ行うことで形成される炭化ケイ素膜は極めて薄いので、目的とする炭化ケイ素膜の膜厚が厚い場合には、第1の工程と第2の工程とを交互に所望回数繰り返す。繰り返し回数は目的とする炭化ケイ素膜の膜厚に応じて適宜選択されるが、例えばX線マスク用の炭化ケイ素膜を形成する場合は、通常600回以上繰り返す。

【0021】なお、前述した第1の工程および第2の工程は、1つの反応室を用いて例えば交互にガスを導入することによる雰囲気の切り替えにより交互に行ってもよいし、複数の反応室を用いて基材の移動により交互に行ってもよい。そして、1つの反応室を用いて雰囲気の切り替えにより交互に行う場合には、工程の移行に際して、前工程で使用した雰囲気を十分に排気する。

【0022】次に、本発明の方法IIについて説明する。この方法IIは、上述した方法Iと同様に、ケイ素源ガスと炭素源ガスとを用いて、Si原子またはC原子を含有する基材上に化学反応により炭化ケイ素を成長させることで所定膜厚の炭化ケイ素膜を形成するものである。この方法IIで使用するケイ素源ガス、炭素源ガスおよび基材の具体例としては、上述した方法Iの説明の中で例示したものと同一ものがそれぞれ挙げられる。

【0023】また、方法IIでは、前記方法Iと同様に、まず、水素ガスが実質的に存在しない状態で前記ケイ素源ガスを熱分解するとともに、この熱分解により生じた第1のケイ素化合物を前記基材上の所定の成長面に吸着させる第1の工程を、前記基材を加熱しつつ減圧下で行う。この第1の工程は、前述した方法Iにおける第1の工程と全く同様にして行われるものであり、方法IIでいう第1のケイ素化合物は、方法Iでいうケイ素化合物に相当する。

【0024】方法IIと方法Iとの最大の違いは、方法IIでは、第1の工程終了後に行われる第2の工程で、前記

第1の工程で成長面に吸着した第1のケイ素化合物を還元した後に当該還元により生じた第2のケイ素化合物を前記炭素源ガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる点にある。方法IIにおける前記第2の工程は、前述した方法Iにおける第2の工程と同様に、基材を900～1100℃に加熱しつつ減圧下に行うことが好ましい。

【0025】この第2の工程も反応室内で行われるわけであるが、第1のケイ素化合物の還元と、当該還元により生じた第2のケイ素化合物の炭素源ガスによる炭化とは、実質的に1つの工程で行ってもよいし、2つの工程に別けて行ってもよい。

【0026】実質的に1つの工程で行う場合には、第2の工程を行う際の雰囲気中に水素ガスと炭素源ガスとを混在させる。これにより、第1のケイ素化合物は炭素源ガスによって炭化されるよりも早く水素ガスによって還元されて第2のケイ素化合物になり、その後、この第2のケイ素化合物が炭素源ガスによって炭化されて炭化ケイ素が生成する。このときの基材温度は、前述したように900～1100℃とすることが好ましい。

【0027】この場合の雰囲気は、反応室を1mTorr未満まで減圧した後に当該反応室内に水素ガスおよび炭素源ガスを同時にまたは順不同に導入することにより得た雰囲気であって、例えば水素ガスの分圧が10mTorr以上、炭素源ガスの分圧が1mTorr以上の雰囲気とすることが好ましい。水素ガスの分圧が10mTorr未満では前記第1のケイ素化合物を還元することが困難になる。また、炭素源ガスの分圧が1mTorr未満では前記第2のケイ素化合物を炭化させることが困難になる。水素ガスの分圧の上限および炭素源ガスの分圧の上限は共に特に限定されるものではないが、実用的には共に150mTorr以下とすることが好ましい。なお、炭素源ガスの上記分圧は、反応室へのガス導入量から算出した値である。

【0028】水素ガスと炭素源ガスとを混在させた上記減圧雰囲気と前記第1のケイ素化合物との接触時間は、1.5秒以上とすることが好ましい。この接触時間が短すぎると前記第1のケイ素化合物の還元あるいは前記第2のケイ素化合物の炭化が不十分になり易く、所望の炭化ケイ素膜を得るうえで好ましくない。

【0029】一方、前記第2の工程を2つの工程に別けて行う場合には、第1のケイ素化合物を水素ガス雰囲気中で当該水素ガスにより還元して第2のケイ素化合物を生じさせる工程（以下、工程2Aという）と、この工程2Aで生じた前記第2のケイ素化合物を炭素源ガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる工程（以下、工程2Bという）の2つに分けることが好ましい。この場合の基材温度も、前述したように900～1100℃とすることが好ましい。

【0030】工程2Aを行う際の上記水素ガス雰囲気は、反応室を1mTorr未満まで減圧した後に当該反

応室内に水素ガスをその分圧が例えば10mTorr以上となるように導入することで得られる水素ガス雰囲気とすることが好ましい。水素ガスの分圧が10mTorr未満では前記第1のケイ素化合物を還元することが困難になる。水素ガスの分圧の上限は特に限定されるものではないが、実用的には150mTorr以下とすることが好ましい。このようにして得た水素ガス雰囲気と前記第1のケイ素化合物との接触時間は、1.5秒以上とすることが好ましい。この接触時間が短すぎると前記第1のケイ素化合物の還元して前記第2のケイ素化合物を得ることが困難になる。

【0031】また、工程2Bを行う際の雰囲気は、前記工程2Aで使用した水素ガス雰囲気を排気して1mTorr未満まで減圧した後の反応室内に、または、前記工程2Aで使用した水素ガス雰囲気のままの反応室内に、炭素源ガスをその分圧が例えば1mTorr以上となるように導入することで得られる雰囲気とすることが好ましい。炭素源ガスの分圧が1mTorr未満では、前記第2のケイ素化合物を炭化させることが困難になる。炭素源ガスの分圧の上限は特に限定されないが、実用的には150mTorr以下とすることが好ましい。このようにして得た雰囲気と前記第2のケイ素化合物との接触時間は、1.5秒以上とすることが好ましい。この接触時間が短すぎると前記第2のケイ素化合物の炭化が不十分になり易く、所望の炭化ケイ素膜を得るうえで好ましくない。なお、炭素源ガスの上記分圧は、反応室へのガス導入量から算出した値である。

【0032】方法IIでも、前述した第1の工程と上述した第2の工程とを順次に1回ずつ行うことにより、基材上の所定の成長面に炭化ケイ素膜を形成することができる。ただし、これらの工程を順次に1回ずつ行うことで形成される炭化ケイ素膜は方法Iと同様に極めて薄いので、目的とする炭化ケイ素膜の膜厚が厚い場合には、第1の工程と第2の工程とを交互に所望回数繰り返す。繰り返し回数は目的とする炭化ケイ素膜の膜厚に応じて適宜選択されるが、例えばX線マスク用の炭化ケイ素膜を形成する場合は、方法Iと同様に、通常600回以上繰り返す。

【0033】なお、方法IIにおいても、前述した第1の工程および第2の工程は、1つの反応室を用いて例えば交互にガスを導入することによる雰囲気の切り替えにより交互に行ってもよいし、複数の反応室を用いて基材の移動により交互に行ってもよい。そして、1つの反応室を用いて雰囲気の切り替えにより交互に行う場合には、工程の移行に際して、前工程で使用した雰囲気を十分に排気する。さらに、第2の工程を前述のように工程2Aと工程2Bの2つに分けて行う場合についても、1つの反応室を用いて雰囲気の切り替えにより工程2Aと工程2Bを順次行ってもよいし、複数の反応室を用いて基材の移動により工程2Aと工程2Bを順次行ってもよい。

【0034】以上説明した本発明の方法Ⅰおよび方法Ⅱのいずれも、膜質の均一性、膜の平坦性、基材面内および基材間の膜厚のばらつきの制御性、並びに結晶性の制御性に優れた方法である。なかでも、第2の工程を工程2Aと工程2Bの2つに分けて行う方法Ⅱは、結晶性の制御性に特に優れている。そして、これらの方法Ⅰおよび方法Ⅱにより形成された炭化ケイ素膜は、膜質の均一性および膜の平坦性が従来よりも更に向上した膜であり、かつ、基材面内および基材間の膜厚のばらつきが小さいことから、X線透過膜、結晶成長用基板、半導体デバイス材料、センサー等の基板材料等に好適である。

【0035】次に、本発明のX線マスクブランクおよびX線マスクについて説明する。まず本発明のX線マスクブランクについて説明すると、このX線マスクブランクは前述した本発明の方法Ⅰまたは方法Ⅱにより得られた炭化ケイ素膜からなるX線透過膜と、このX線透過膜を支える基板とを少なくとも備えていることを特徴とするものである。ここで、基板の形状および材質は特に限定されるものではなく、X線マスクブランクの基板として従来より利用されている公知の基板をそのまま用いることができる。この基板は中央部が除去されているものでもよいし、除去されていないものでもよい。また、X線透過膜（炭化ケイ素膜）以外の部分の製造方法も特に限定されるものではなく、従来より利用されている公知の方法をそのまま適用することができる。

【0036】なお、本発明のX線マスクブランクはエッチング防止用の保護膜を有していてもよい。X線マスクブランクからのX線マスクの製造は、通常、X線マスクブランクを構成するX線透過膜上にエッチングによりX線吸収膜パターンを形成することで行われるわけであるが、前記保護膜はこのエッチングの際にX線透過膜までエッチングされるのを防ぐためのものである。

【0037】保護膜の材質は特に限定されるものではなく、このような用途に従来より利用されている公知の物質の膜、例えば酸化アルミニウム膜を利用することができる。また、その形成方法も特に限定されるものではなく、従来より利用されている公知の方法をそのまま適用することができる。ただし、酸化アルミニウム膜からなる保護膜には次のような問題点がある。すなわち、X線マスクに付着した汚れは一般に酸性溶液を用いた洗浄により除去されるが、酸化アルミニウム膜からなる保護膜はこの洗浄の際に溶解してしまうため、X線吸収膜パターンが崩れる原因となる。このような問題点は、保護膜として酸化アルミニウムと酸化錫とを含有する膜を用いることにより解決することができる。したがって、X線透過膜にエッチング防止用の保護膜を設ける場合には、目的とするX線マスクブランクの用途にもよるか、酸化アルミニウムと酸化錫とを含有する膜を保護膜として用いることがより好ましい。

【0038】保護膜として酸化アルミニウムと酸化錫と

を含有する膜を用いる場合、この膜における酸化アルミニウムの含有量は40～90モル％、酸化錫の含有量は60～10モル％であることが好ましい。酸化錫の含有量が60モル％を超えて酸化アルミニウムの含有量が40モル％未満になると、X線吸収膜パターンを形成するためのエッチング時における当該保護膜のエッチング速度が大きくなる。また、酸化アルミニウムの含有量が90モル％を超えて酸化錫の含有量が10モル％未満になると、X線マスクの洗浄に使用される酸性溶液に対する当該保護膜の溶解性が大きくなる。

【0039】酸化アルミニウムと酸化錫とを含有する保護膜は、RFスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、真空蒸着法等により形成することができ、このとき、保護膜の膜厚は $\lambda/4n$ （ただし λ はX線マスクとウエハとの位置合わせに使用される光の波長であり、 n は保護膜の屈折率である）程度とすることが好ましい。膜厚をこのようにすることにより、ウエハとの位置合わせが容易なX線マスクを得るうえで好適なX線マスクブランクが得られる。

【0040】なお、本発明のX線マスクブランクは、X線透過膜上に直接または保護膜を介してX線吸収膜が設けられているものをも包含する。X線吸収膜の材質は特に限定されるものではなく、このような用途に従来より利用されている公知の物質の膜、例えばタンタル膜、タングステン膜、硼化タンタル膜、金膜等を利用することができる。また、その形成方法も特に限定されるものではなく、従来より利用されている公知の方法をそのまま適用することができる。

【0041】以上説明した本発明のX線マスクブランクは、これを構成するX線透過膜が前述した本発明の方法Ⅰまたは方法Ⅱにより得られた炭化ケイ素膜からなり、このX線透過膜（炭化ケイ素膜）は可視光透過性、X線吸収膜を設ける際の加工性および再現性、転写パターンの寸法制御性（X線露光量のバラツキの小ささ）等に優れ、かつ機械的ひずみが小さい。したがって、本発明のX線マスクブランクは従来の方法により形成された炭化ケイ素膜をX線透過膜として用いたものよりも露光精度の高いX線マスクを得るうえで好適である。

【0042】次に、本発明のX線マスクについて説明すると、このX線マスクは前述した本発明のX線マスクブランクの所定の面にX線吸収膜パターンを設けてなることを特徴とするものである。このX線マスクは、X線透過膜上に直接X線吸収膜パターンを設けたものでもよいし、X線透過膜上に前述したエッチング防止用の保護膜を設け、この保護膜表面にX線吸収膜パターンを設けたものでもよい。保護膜およびX線吸収膜パターンの材質は、本発明のX線マスクブランクの説明の中で述べたように特に限定されるものではなく、適宜選択される。また、X線吸収膜パターンの形状およびその形成方法も特に限定されるものではなく、従来より利用されている形

状および形成方法をそのまま適用することができる。

【0043】本発明のX線マスクは、これを構成するX線透過膜が前述した本発明の方法Iまたは方法IIによって形成された炭化ケイ素膜からなることから、従来の方法により形成された炭化ケイ素膜をX線透過膜として用いたものよりも露光精度が高い。

【0044】

【作用】成膜装置としてホットウォール方式の減圧CVD装置を用い、ケイ素源ガス、炭素源ガスとして各々ジクロルシランガス、アセチレンガスを用いた系を例にとり、本発明の作用について図4および図5を参照して詳しく説明する。従来のように、水素ガスを反応管内に導入しながら、アセチレンガスとジクロルシランガスとを交互にまたは同時に前記反応管内に導入する方法では、ジクロルシランガスの熱分解により生じたケイ素化合物（この熱分解により SiCl_2 、 Si クラスター、 SiH クラスター等のケイ素化合物が生じるが、ここでは代表して SiCl_2 を例に用いる。図4（a）参照。）が基板上の所定の成長面40に吸着した後も水素ガスによる SiCl_2 の還元反応が起こり、 Cl が例えば HCl のかたちで脱離するため、 Si の表面が局部的に露出する（図4（b）参照）。このため、さらなる SiCl_2 の吸着およびその還元が局部的に起こり、過剰なケイ素層が成長する（図4（c）参照）。そして、過剰なケイ素層の成長が局部的に起こった後にアセチレンガスによって SiCl_2 が炭化され、この炭化により炭化ケイ素膜が生成することから、得られる炭化ケイ素膜の平坦性、均質性、結晶性は、それ程高くない（図4（d）参照）。

【0045】これに対して本発明の方法Iおよび方法IIでは、ジクロルシランガスの熱分解により生じたケイ素化合物（ SiCl_2 。図5（a）参照。）の成長面40への吸着は、水素ガスが実質的に存在しない状況下で起こる（第1の工程）。したがって、水素ガスによる SiCl_2 の還元反応は実質的に起こらない。また、成長面40に吸着した SiCl_2 には気相中に存在する余剰の SiCl_2 が更に吸着することを抑制する効果があるため、過剰なケイ素層の成長も実質的に起こらない。これらのことから、第1の工程では SiCl_2 からなる均一な層が形成される（図5（b）参照）。

【0046】この後、方法Iでは、上記第1の工程で成長面40に吸着した SiCl_2 をジクロルシランガスおよびその分解生成物が実質的に存在しない反応室内でアセチレンガスによって炭化し、この炭化により炭化ケイ素膜が生成することから（第2の工程。図5（c）参照。）、得られる炭化ケイ素膜の平坦性、均質性、結晶性は高い。また、方法IIでは、上記第1の工程で成長面40に吸着した SiCl_2 を第2の工程においてジクロルシランガスおよびその分解生成物が実質的に存在しない反応室内で還元し、これにより平滑な Si 表面を露出

させた後に（図5（d）参照）、この Si をアセチレンガスによって炭化して炭化ケイ素膜を生成させることから（図5（e）参照）、方法IIによって得られる炭化ケイ素膜の平坦性、均質性、結晶性も高い。

【0047】また、本発明のX線マスクブランクを構成するX線透過膜は、本発明の方法Iまたは方法IIにより得られた炭化ケイ素膜からなり、この炭化ケイ素膜は基材面内の膜厚のばらつきが小さく、かつ膜質の均一性および膜の平坦性が従来よりも更に向上した膜であるため、従来の方法により形成された炭化ケイ素膜をX線透過膜として用いたものよりも露光精度の高いX線マスクを得るうえで好適である。また同様の理由から、本発明のX線マスクは従来の方法による炭化ケイ素膜をX線透過膜として用いたものよりも露光精度が高い。

【0048】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1（方法IIによる炭化ケイ素膜の形成）

基材として直径 $7.6 \pm 0.5 \text{ mm}$ （3インチ）、厚さ $500 \pm 10 \text{ }\mu\text{m}$ のシリコンウェーハ（面方位（100）、比抵抗 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、p-タイプ）を用いた。また、ケイ素源ガスとしてはジクロルシラン（ SiH_2Cl_2 ）ガスを、炭素源ガスとしてはアセチレン（ C_2H_2 ）ガスを用いた。

【0049】本実施例では、図1に示す抵抗加熱方式によるホットウォール方式の減圧CVD装置により炭化ケイ素膜を形成した。図1に示すように、反応管1内の基板保持ポート2上にシリコンウェーハSを5mm間隔で計3枚（図1中に示したシリコンウェーハSの枚数は全数ではなく、簡略化してある）垂直に立て、排気ポンプ3を作動させて反応管1内を $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 未満の真空度にし、ヒータ4により反応管1内の温度を $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲まで昇温させた。ここで、ヒータ4は反応管1内の温度分布の制御がし易いように3つに分かれており、それぞれ独立して温度制御できるようになっている。

【0050】次に、3方向弁5a、5bを操作してアセチレンガスと水素ガスとを同時に5秒間反応管1に導入し、これらのガスと各シリコンウェーハSとを接触させることにより各シリコンウェーハSの表面を炭化させた。このときのアセチレンガスの流量および水素ガスの流量は、反応管1内のアセチレンガスの分圧が 3 mTorr 、水素ガスの分圧が 1.47 mTorr となるようにマスフローコントローラ6a、6bにより制御した。また、反応管1内の圧力はピラニゲージ7により測定し、トラップ8の下流に設けられたバタフライバルブ9により制御した。次いで、アセチレンガスと水素ガスとをバイパスライン10に流すことで反応管1への各ガスの導入を停止し、下記第1の工程の実施に備えて、メカニカルブースターポンプ（以下、M. B. Pと略記する）1

1 および排気ポンプ3を用いて反応管1内の排気を3～5秒行つた。なお、トラップ8には、残留ガスのモニターとリークチェックとを行うための四重極質量分析器(Q. M. S.)12が接続されている。

【0051】この後、反応管1内の温度を900～1100℃に保ったまま、下記第1の工程および第2の工程を繰返した。

・第1の工程

1・10⁻³Torr未満まで排気された反応管1内に、3方向弁5cを操作してジクロルシランガスを10秒間導入することで当該ジクロルシランガスを熱分解するとともに、この熱分解により生じた第1のケイ素化合物を各シリコンウェーハS上の所定の成長面に吸着させる。このときのジクロルシランガスの流量は、反応管1内のジクロルシランガスの分圧(導入量換算値)が3mTorrとなるようにマスフローコントローラ6cにより制御する。また、反応管1内の圧力はピラニゲージ7により測定し、トラップ8の下流に設けられたバタフライバルブ9により制御する。ジクロルシランガスを10秒間反応管1に導入した後、当該ガスをバイパスライン10に流すことで反応管1へのジクロルシランガスの導入を停止する。この操作に続き、下記第2の工程の実施に備えて、M. B. P11および排気ポンプ3を用いて反応管1内の排気を3～5秒行う。

【0052】・第2の工程

1・10⁻³Torr未満まで排気された反応管1内に、3方向弁5a、5bを操作してアセチレンガスと水素ガスとを同時に5秒間導入することにより、上記第1の工程で各シリコンウェーハS上の所定の成長面に吸着した前記第1のケイ素化合物を還元した後に当該還元により生じた第2のケイ素化合物を前記アセチレンガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる。このときのアセチレンガスの流量および水素ガスの流量は、反応管1内のアセチレンガスの分圧が3mTorr、水素ガスの分圧が147mTorrとなるようにマスフローコントローラ6a、6bにより制御する。また、反応管1内の圧力はピラニゲージ7により測定し、トラップ8の下流に設けられたバタフライバルブ9により制御する。アセチレンガスと水素ガスとを同時に5秒間反応管1に導入した後、各々のガスをバイパスライン10に流すことで反応管1への各ガスの導入を停止する。この操作に続き、上記第1の工程の実施に備えて、M. B. P11および排気ポンプ3を用いて反応管1内の排気を3～5秒行う。

【0053】以上説明した第1の工程および第2の工程を交互に1250回繰返すことにより、各シリコンウェーハS上に膜厚が550nmの炭化ケイ素膜を形成した。このようにして形成された炭化ケイ素膜のウェーハ面内の膜厚分布について測定した結果を図2に示す。図2に示したように、面内の膜厚分布のばらつきはウェーハ面内の中心の膜厚に対して0.5%以下であった。

【0054】また、膜厚のばらつき(平均膜厚の標準偏差: $3.6/\sqrt{t}$)は、本実施例($t = 10 \text{ sec}$)ではウェーハ面内で0.1%以下、ウェーハ間で3.3%以下であり、全体でも標準偏差が3.3%以下と非常に低く、均一な膜形成が可能であった。また、炭化ケイ素膜の表面粗さを中心線平均粗さR_a(JIS-B0601)により測定したところ、R_aは7.0nm以下と小さかった。さらに、各炭化ケイ素膜は下地となったシリコンウェーハの結晶性を引き継いだエピタキシャル成長層であり、電子線チャネリングパターン(ECP)法による観察で単結晶であることが確認された。また、反射電子線回折(RHEED)法による結晶解析でも高品質の単結晶成長膜であることが観察された。そして、各炭化ケイ素膜は可視光透過性に優れたものであった。

【0055】実施例2(方法IIによる炭化ケイ素膜の形成)

基材として直径76±0.5mm(3インチ)、厚さ380±10μmのシリコンウェーハ(面方位(111)、比抵抗1～10Ω・cm、p-タイプ)を用いた以外は実施例1と同様の条件で炭化ケイ素膜を形成した。このようにして得られた炭化ケイ素膜について実施例1と同様の評価を行ったところ、実施例1とほぼ同様の良好な結果が得られた。

【0056】実施例3(方法IIによる炭化ケイ素膜の形成)

第2の工程を下記工程2Aおよび工程2Bの2つに分けた以外は実施例1と同様にして炭化ケイ素膜を形成した。

・工程2A

1・10⁻³Torr未満まで排気された反応管1内に、3方向弁5bを操作して水素ガスを1.5秒間以上導入することにより、第1の工程で各シリコンウェーハS上の所定の成長面に吸着した第1のケイ素化合物を前記水素ガスにより還元して第2のケイ素化合物を生じさせる。このときの水素ガスの流量は、反応管1内の水素ガスの分圧が147mTorrとなるようにマスフローコントローラ6bにより制御する。また、反応管1内の圧力はピラニゲージ7により測定し、トラップ8の下流に設けられたバタフライバルブ9により制御する。水素ガスを1.5秒間以上反応管1に導入した後、当該ガスをバイパスライン10に流すことで反応管1への水素ガスの導入を停止する。この操作に続き、下記工程2Bの実施に備えて、M. B. P11および排気ポンプ3を用いて反応管1内の排気を3～5秒行う。

【0057】・工程2B

1・10⁻³Torr未満まで排気された反応管1内に、3方向弁5aを操作してアセチレンガスを5秒間導入することにより、前記第2のケイ素化合物を前記アセチレンガスにより炭化して炭化ケイ素を生成させる。このときのアセチレンガスの流量は、反応管1内のアセチレン

ガスの分圧が3mTorrとなるようにマスフローコントローラ6aにより制御する。また、反応管1内の圧力はピラニゲージ7により測定し、トラップ8の下流に設けられたバタフライバルブ9により制御する。アセチレンガスを5秒間反応管1に導入した後、当該ガスをパイプライン10に流すことで反応管1へのアセチレンガスの導入を停止する。この操作に続き、第1の工程の実施に備えて、M. B. P 11および排気ポンプ3を用いて反応管1内の排気を3～5秒行う。

【0058】このようにして得られた各炭化ケイ素膜について実施例1と同様の評価を行ったところ、実施例1とほぼ同様の良好な結果が得られた。また、本実施例で得られた各炭化ケイ素膜も実施例1と同様にシリコンウェーハの結晶性を引き継いだエピタキシャル成長層であり、ECF法による観察で単結晶であることが確認された。また、RHEED法による結晶解析でも高品質の単結晶成長膜であることが観察された。そして、各炭化ケイ素膜は可視光透過性に優れたものであった。

【0059】実施例4（方法IIによる炭化ケイ素膜の形成）

基材として直径 76 ± 0.5 mm（3インチ）、厚さ 380 ± 10 μmのシリコンウェーハ（面方位（111）、比抵抗 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、p-タイプ）を用いた以外は実施例3と同様の条件で炭化ケイ素膜を形成した。このようにして得られた炭化ケイ素膜について実施例1と同様の評価を行ったところ、実施例1とほぼ同様の良好な結果が得られた。

【0060】実施例5（方法IIによる炭化ケイ素膜の形成）

Cが露出しているSiC基板を基材として用い、このSiC基板表面を予め炭化することなく、当該SiC基板について実施例1と同様にして第1の工程と第2の工程を交互に800回繰り返した。この結果、SiC基板には膜厚350nmの炭化ケイ素膜が形成された。

【0061】このようにして得られた炭化ケイ素膜について評価したところ、実施例1～実施例4で得られた各炭化ケイ素膜と同様に、膜質の均一性、膜の平坦性、および結晶性が従来に比べて向上していることが確認された。

【0062】実施例6（方法Iによる炭化ケイ素膜の形成）

Cが露出しているSiC基板を基材として用い、このSiC基板表面を予め炭化することなく、当該SiC基板について下記第1の工程および第2の工程を交互に800回繰り返して、SiC基板には膜厚350nmの炭化ケイ素膜を形成した。

・第1の工程

実施例1での第1の工程と同様にして行った。

・第2の工程

反応室内にアセチレンガスのみを10秒間導入した（分

圧3mTorr）以外は実施例1での第2の工程と同様にして行った。この結果、第1の工程でSiC基板上の所定の成長面に吸着したケイ素化合物（第1のケイ素化合物）はアセチレンガスによって炭化され、炭化ケイ素が生成した。このようにして得られた炭化ケイ素膜について評価したところ、実施例5と同様の結果が得られた。

【0063】比較例1

第1の工程を実施するにあたり、水素ガスを反応管内に導入し続けた以外は実施例1と同様にして炭化ケイ素膜を形成した。このようにして形成された炭化ケイ素膜のウェーハ面内の膜厚分布について測定した結果を図2に示す。図2に示したように、面内の膜厚分布はウェーハ面内で大きく変化したし、また、膜厚のばらつき（平均膜厚の標準偏差： 3.6×10^{-1} ）はウェーハ面内で18.5%、ウェーハ間で15.7%、全体で24.3%であり、膜厚の制御性は実施例1に比べて著しく低下していた。

【0064】比較例2

第1の工程を実施するにあたり、水素ガスを反応管に導入し続けた以外は実施例2と同様にして炭化ケイ素膜を形成した。このようにして形成された各炭化ケイ素膜は、比較例1と同様にウェーハ面内およびウェーハ間の膜厚のはらつきの大きい膜であり、膜厚の制御性は実施例2に比べて著しく低下していた。

【0065】実施例7

（1）X線マスキングの製造

まず、第1の工程および第2の工程の繰り返し回数を変えた以外は実施例1と同様にして、シリコンウェーハ上に膜厚2μmの炭化ケイ素膜（X線透過膜）を形成した。次に、このX線透過膜上に、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を53モル%含む酸化錫（ SnO_2 ）を47モル%含む膜厚85nmの保護膜を形成した。この保護膜の形成は、酸化アルミニウムを48モル%含む酸化錫を52モル%含む焼結体ターゲットを、アルゴンガス圧6mTorr、酸素ガス圧1.5mTorr、高周波電力1200Wの条件でRFスパッタリングすることで行った。この後、X線吸収膜として厚さ800nmのタンタル（Ta）膜をRFスパッタリング法により保護膜上に形成して、X線マスキングを得た。

【0066】（2）X線マスクの製造

上記（1）で得られたX線マスキングのX線吸収膜上にスピンコート法によりレジストを塗布した後、このレジストを描画、現像して、レジストパターンを形成した。次に、反応性イオンエッチング装置の拡散磁場型ICRエッチング装置を用い、前レジストパターンをマスクとしてX線吸収膜のエッチングを行った。エッチング後にレジストパターンを除去して、X線吸収膜パターンを得た。この後、シリコンウェーハの下面（X線透過膜を形成した面とは反対側の面）に耐エッチング物

質をリング状に塗布し、水酸化ナトリウム水溶液を用いたエッチングによりのシリコンウェーハの中央部を除去して、X線マスクを得た。

【0067】以上、実施例を挙げて本発明について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、種々の変形例および応用例を含む。例えば、実施例1での第2の工程のように炭素源ガス（アセチレンガス）と水素ガスとを同時に反応室（反応管）に導入する場合、これらのガスの流路は必ずしも別々にする必要はなく、各々のガスの流量をマスフローコントローラで制御した後に導入管を1本に統合してもよい。また、実施例3での第2の工程のように炭素源ガス（アセチレンガス）と水素ガスとを別々に反応室（反応管）に導入する場合、水素ガスの導入と炭素源ガスの導入との間に反応室の排気を行うことは必ずしも必要ではない。

【0068】炭化ケイ素膜を形成する際に使用する基材は、実施例で用いたシリコンウェーハおよびSiC基板（Cが露出したもの）に限定されるものではなく、Siが露出したSiC基板等を用いてもよい。

【0069】また、本発明の炭化ケイ素膜の形成方法はホットウォール方式の減圧CVD装置を用いて実施したものに限定されるものではなく、コールドウォール方式の減圧CVD装置やMBE（分子線エピタキシー）装置等を用いて実施したものでよい。

【0070】さらに、第1の工程と第2の工程とは、実施例のように1つの反応室を用いて雰囲気の切り替えにより交互に行ってもよいし、複数の反応室を用いて基材の移動により交互に行ってもよい。複数の反応室を用いて基材の移動により交互に行う場合には、例えば、図3に示すように、炭素源ガス導入管21と水素ガス導入管22とを備えた第1の反応室23と、ケイ素源ガス導入管24を備えた第2の反応室25とを連絡部26により結ぶとともに、第1の反応室23から連絡部26内を通して第2の反応室25に達する基材保持ポート用搬送路27を設け、基材Sを保持した基材保持ポート28が第1の反応室23と第2の反応室25との間を往復できるようにした装置を用いる。

【0071】この場合、第1の反応室23、連絡部26および第2の反応室25それぞれの内圧はM、B、P2

9a、29b、29cを介して配置した排気ポンプ30a、30b、30cにより所定の圧力に調節し、第1の反応室23に導入する炭素源ガスと水素ガス各々の導入量および第2の反応室25に導入するケイ素源ガスの導入量は、図示を省略したマスフローコントローラによりそれぞれ調節する。そして、基材Sは基材保持ポート28に保持させて、所定の雰囲気調整した第1の反応室23と所定の雰囲気調整した第2の反応室25との間を所定の周期で往復させる。このとき、第1の反応室23、連絡部26および第2の反応室25は、これらの外側に設けたヒータ31により所定温度に加熱しておく。このようにすることにより、本発明の方法に基づいて炭化ケイ素膜を形成することができる。

【0072】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の炭化ケイ素膜の形成方法によれば、基材面内および基材間の膜厚のばらつきが小さく、かつ膜質の均一性および膜の平坦性が更に向上した炭化ケイ素膜を形成することができ、これらの炭化ケイ素膜は半導体デバイス材料、結晶成長用基板、微細加工用基板材料等として好適である。また、本発明の方法により形成された炭化ケイ素膜をX透過膜して備えた本発明のX線マスクブランクおよびX線マスクを用いることにより、露光精度の高いX線マスクを提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いたホットウォール方式の減圧CVD装置を示す概略図である。

【図2】実施例1および比較例1で得られた各炭化ケイ素膜のウェーハ面内での膜厚分布を示すグラフである。

【図3】本発明の炭化ケイ素膜の形成方法を実施する際に使用し得る装置の一例を示す概略図である。

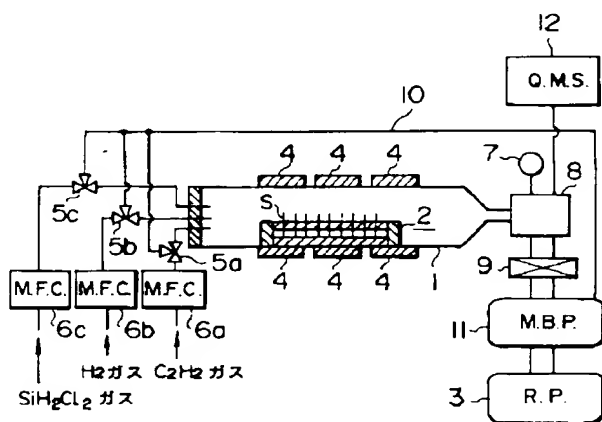
【図4】従来の方法による炭化ケイ素膜の形成を説明するための図である。

【図5】本発明の方法による炭化ケイ素膜の形成を説明するための図である。

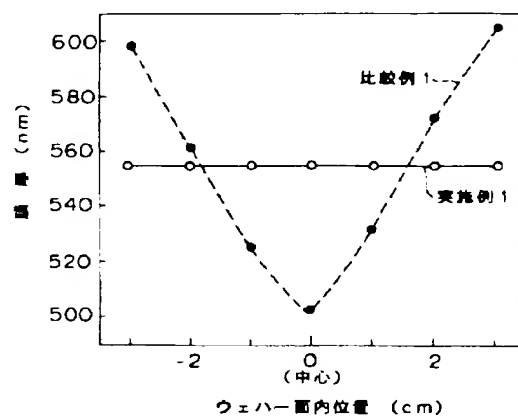
【符号の説明】

1…反応管、2、28…基材保持ポート、4、31…ヒータ、23…第1の反応室、25…第2の反応室、S…基材。

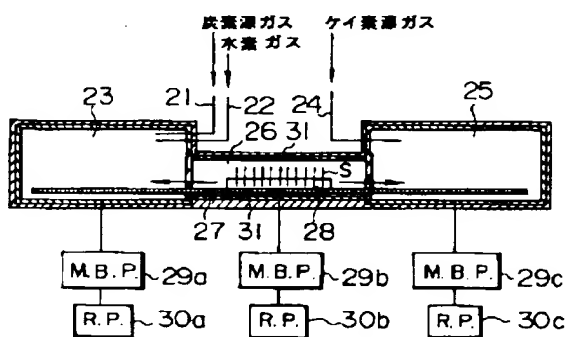
【図1】



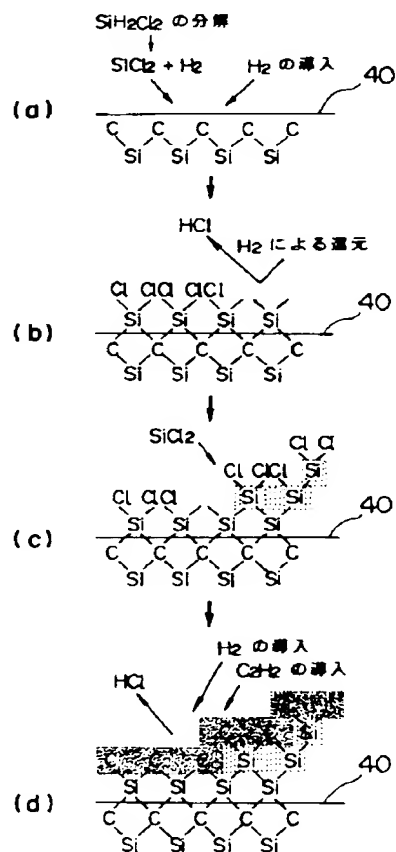
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

